

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: TOSHIHARU HAYASHI ET AL

GROUP ART UNIT:

SERIAL NUMBER: 09/098,748

EXAMINER:

FILED: JUNE 17, 1998

FOR: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND COMPOSITION FOR FORMING SAME

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	HEI. 9-241410	SEPTEMBER 5, 1997
JAPAN	HEI. 9-242411	SEPTEMBER 5, 1997

A Certified copy of the corresponding Convention Application(s) is(are) being submitted herewith.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618

Stamatis Mylonakis, Ph.D.
Registration No. 42,921

Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

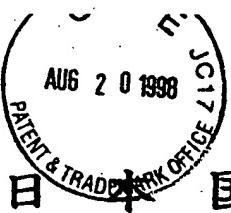
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

#4
10-26-98
Linda B.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 9月 5日

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第241411号

出願人
Applicant(s):

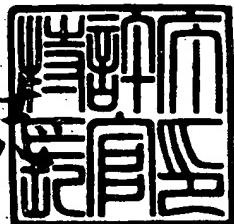
三菱マテリアル株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1998年 6月 19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伊佐山建太



出証番号 出証特平10-305001

【書類名】 特許願
【整理番号】 M11X147P
【提出日】 平成 9年 9月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/24
【発明の名称】 保存安定性に優れた金属微粒子含有導電膜形成用組成物
【請求項の数】 9
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内
【氏名】 林 年治
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内
【氏名】 岡 トモ子
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル
株式会社 総合研究所内
【氏名】 西原 明
【特許出願人】
【識別番号】 000006264
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社
【代理人】
【識別番号】 100081352
【弁理士】
【氏名又は名称】 広瀬 章一
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000365
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9207954

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 保存安定性に優れた金属微粒子含有導電膜形成用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次粒子径20 nm 以下の金属微粒子を 2.0~10.0wt%含有する水系分散液からなり、分散媒の電気伝導率が7.0 mS/cm 以下、pHが 3.8~9.0 の範囲内であることを特徴とする、溶媒で希釈して使用するための保存安定性に優れた金属微粒子含有導電膜形成用組成物。

【請求項 2】 メタノールおよび／またはエタノールを合計40wt%以下の量でさらに含有する、請求項 1 記載の導電膜形成用組成物。

【請求項 3】 ①多価アルコール、ならびに②ポリアルキレンジリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体、から選ばれた少なくとも 1 種を合計30wt %以下の量でさらに含有する、請求項 1 または 2 記載の導電膜形成用組成物。

【請求項 4】 エチレンジリコールモノメチルエーテル、チオグリコール、 α -チオグリセロール、およびジメチルスルホキシドから選ばれた少なくとも 1 種を合計15wt%以下の量でさらに含有する、請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項 5】 前記以外の少なくとも 1 種の有機溶媒を合計 2 wt%以下の量でさらに含有する、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項 6】 界面活性剤、カップリング剤、およびマスキング剤から選ばれた少なくとも 1 種の保護剤を合計1.0 wt%以下の量でさらに含有する、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項 7】 金属微粒子がNi、Cu、Pd、Rh、Ru、Pt、AgおよびAuよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の微粒子である、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の導電膜形成用組成物。

【請求項 8】 多価アルコールがエチレンジリコール、プロピレンジリコール、トリエチレンジリコール、ブチレンジリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、およびグリセリンよりなる群から選ばれ；ポリアルキレンジリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体がジエチレンジリコール、ジプロ

ビレングリコール、およびこれらのモノメチルエーテルおよびモノエチルエーテルよりなる群から選ばれる、請求項3記載の導電膜形成用組成物。

【請求項9】 界面活性剤がアニオン型界面活性剤、ノニオン型界面活性剤、およびフッ素系界面活性剤よりなる群から選ばれる、請求項6記載の導電膜形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブラウン管や各種のディスプレー装置の画像表示部といった透明基体に帶電防止性、電磁波シールド性、防眩性といった機能を付与するのに適した、保存安定性に優れた、金属微粒子を含有する導電膜、特に透明導電膜を形成するための組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ブラウン管（TV用およびディスプレイ用のCRT管）や、プラズマディスプレー、EL（エレクトロルミネセンス）ディスプレー、液晶ディスプレーといった各種ディスプレー装置の画像表示部（スクリーン）を構成するガラスは、静電気により表面にほこりが付着し易く、また防眩性が不十分であるため、外部の光や外部映像の映り込みにより画像が不明瞭になるといった問題点がある。さらに、最近ではブラウン管から出る電磁波の人体に対する影響が懸念されるようになり、低周波の漏洩電磁波に対する規格も各国で制定されるようになってきた。

【0003】

ほこりの付着や電磁波の漏洩を防止する対策として、帶電防止効果や電磁波シールド効果のある透明導電膜をスクリーン外面に形成する手段が採用できる。防眩性の付与手段として、スクリーンのガラス表面をフッ酸等を用いて微細凹凸処理して光を散乱させるノングレア処理が行われてきた。しかし、ノングレア処理は画像の解像度を悪化させ、視認性が低下するという問題がある。

【0004】

そのため、最近では高屈折率の透明導電膜の上に低屈折率の透明オーバーコー

ト膜を形成した2層膜によって、帯電防止（ほこり付着防止）と映り込み防止の両方の機能を付与することが試みられている。このような2層膜では、高屈折率膜と低屈折率膜の屈折率差が大きければ、上層の低屈折率膜表面からの反射光が下層の高屈折率膜との界面からの反射光の干渉によって打ち消され、結果として防眩性が改善される。この透明導電膜の導電性が高い場合には、電磁波シールド効果も同時に付与される。

【0005】

例えば、特開平5-290634号公報には、Sbドープ酸化錫（ATO）微粉末を界面活性剤を用いて分散させたアルコール分散液をガラス基体に塗布し、乾燥して、高屈折率の導電膜を形成し、その上にフッ化マグネシウムを含有していてよいアルコキシランから形成されたシリカの低屈折率膜を形成することによって、反射率を0.7%まで低減させた2層膜が提案されている。

【0006】

特開平6-12920号公報には、基体上に形成した高屈折率層ー低屈折率層の光学的膜厚n d（n：膜厚、d：屈折率）をそれぞれ $1/2\lambda - 1/4\lambda$ （ λ ＝入射光の波長）とした場合に低反射性となることが記載されている。この公報によれば、高屈折率層はATOまたはSnドープ酸化インジウム（ITO）微粉末を含有するシリカ質の膜であり、低屈折率層はシリカ膜である。

【0007】

特開平6-234552号公報にもITO含有シリケート高屈折率導電膜ーシリケートガラス低屈折率膜からなる2層膜が開示されている。

特開平5-107403号公報には、導電性微粉末とTi塩を含有する液を塗布して形成した高屈折率導電膜と低屈折率膜との2層膜が記載されている。

【0008】

特開平6-344489号公報には、ATO微粉末と黒色導電性微粉末（好ましくはカーボンブラック微粉末）とからなる、固形分が密に充填された高屈折率の第1層膜と、その上に形成したシリカ質の低屈折率膜とからなる、黒色味を帯びた2層膜が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ATOやITOといった半導体性の導電性粉末を使用した塗料型の導電膜形成用組成物から形成した透明導電膜では、電磁波シールド効果を生ずるようには低抵抗化することが一般に困難である。特に最近では、ブラウン管からの漏洩電磁波に対する規格がより厳しくなってきており、上述した従来技術では電磁波シールド効果が不十分なために対応が困難になっており、より低抵抗で電磁波シールド効果の大きい透明導電膜が求められている。

【0010】

スパッタリング等の気相法を採用すれば、電磁波シールド効果の高い透明導電膜が形成できるが、TVのように量産品を対象とする場合には、コスト面から採用しにくい。

【0011】

本発明者らは、ブラウン管の電磁波シールド性に対する最近の厳しい規格を考慮すると、ATOやITOといった半導体性の無機微粉末ではなく、より導電性が高い金属微粉末を含有する塗料型の導電膜形成用組成物の使用が望ましいと考え、金属コロイドと呼ばれるような金属微粒子を含有する分散液から、金属微粒子質の導電膜（金属微粒子膜）を試作してみた。

【0012】

その結果、一次粒子径が20 nm 以下の金属微粒子を使用し、膜厚を50 nm 以下に制限すれば、電磁波シールド性の付与に十分な低抵抗と、全可視光透過率が60 %以上とブラウン管の視認性を妨げない程度の可視光透過性とを備えた、金属微粒子膜が形成できることが判明した。

【0013】

金属それ自体は光反射性であって可視光を透過させない。しかし、一次粒子径が100 nm以下の微粒子は、可視光の最低波長の1/2より粒子径が小さくなるため、どのような物質でも可視光が透過するようになる。即ち、金属微粒子からなる膜でも透明性が出てくる。しかし、膜厚が厚くなると、金属微粒子の場合には散乱による反射が多くなり、透過光の割合が少くなり、可視光透過率が低下す

る。そのため、金属微粒子膜において60%以上の全可視光透過性を得るには、膜厚は50 nm 程度が限界である。

【0014】

ところが、膜厚が50 nm 以下と超薄膜であることと、金属膜に固有の高反射性により、スピニコーターといった成膜性に優れた塗布方法を採用しても、膜のわずかな不均一性により、膜外観に色ムラ、放射状のスジ、スポットといった膜ムラが生じる。これは、ITOやATOといった酸化物系の透明導電粉の微粒子を使用した場合には見られない現象である。この膜ムラは、特に保存した金属微粒子分散液を使用した場合により顕著になる。

【0015】

一次粒子径が20 nm 以下という微細な金属微粒子は活性が非常に高いため、凝集傾向が極めて強く、分散液中ですぐに不均一に分布するようになる。特に、分散液を保存すると、保存中に凝集からさらに進んで凝結が起り、一次粒子同士がより大きな二次粒子に成長してしまう。この凝集・凝結が上記の膜ムラの大きな原因である。

【0016】

金属微粒子の凝集を防ぐには、界面活性剤といったコロイド安定化作用のある保護剤を多量に添加することが有効である。しかし、保護剤を多量に添加すると、形成された導電膜の導電性が低下し、目的とする電磁波シールド性に必要な低抵抗を得ることができなくなる。また、透明性や他の膜特性にも悪影響を及ぼすことがある。従って、多量の保護剤の添加による安定化は採用できない。

【0017】

膜ムラの別の原因として、保存時に保存容器の器壁に付着した液が乾燥し、固化した金属微粒子が液中に落下し、これがそのまま膜に混入して非常に目立つ大きな膜ムラになることが判明した。このような現象は、上記の保護剤の多量添加でも防止することは困難である。

【0018】

金属微粒子膜の膜ムラは、後述するシリカ質オーバーコートを施しても非常によく目立ち、例えばブラウン管の画像表示部にこれが存在すると商品性がなくな

る。従って、膜ムラの解消、即ち、成膜性の向上が、金属微粒子質の透明導電膜の商品化に当たっては是非とも必要である。膜ムラの発生は、液を保存した時に特に顕著になることから、金属微粒子分散液を保存しても膜ムラの発生が防止できるように、液の保存安定性を向上させることが重要である。

【0019】

よって、本発明は、金属微粒子分散液を例えば1カ月程度保存しても、商品性に影響する膜ムラの発生を防止でき、しかも表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と低抵抗で、全可視光透過率が60%以上と可視光透過性も満足できる透明導電膜を形成できる、保存安定性に優れた金属微粒子含有導電膜形成用組成物を提供することを課題とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決する目的で研究を重ねた結果、金属微粒子が分散している水系分散媒の脱塩が十分であると、金属微粒子分散液の保存安定性が著しく向上すること、およびこの水系分散媒に有機溶媒を混合する場合には、その有機溶媒の種類に応じて量を制限すれば、分散液の保存安定性が確保され、保護剤の添加量をごく少量に抑えて、保存安定性に優れた金属微粒子含有導電膜形成用組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0021】

ここに、本発明は、一次粒子径20 nm 以下の金属微粒子を 2.0~10.0wt%含有する水系分散液からなり、分散媒の電気伝導率が7.0 mS/cm 以下、pHが 3.8~9.0 の範囲内であることを特徴とする、溶媒で希釈して使用するための保存安定性に優れた金属微粒子含有導電膜形成用組成物である。

【0022】

この導電膜形成用組成物の分散媒は、さらに下記の有機溶媒または保護剤を含有していてもよい。

- (1) メタノールおよび/またはエタノールを合計40wt%以下、
- (2) ①多価アルコール、ならびに②ポリアルキレンジリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体、から選ばれた少なくとも1種を合計30wt%以下、

- (3) エチレングリコールモノメチルエーテル、チオグリコール、 α -チオグリセロール、およびジメチルスルホキシドから選ばれた少なくとも1種を合計15wt%以下。
- (4) 前記以外の少なくとも1種の有機溶媒を合計2wt%以下、および／または
- (5) 界面活性剤、カップリング剤、およびマスキング剤から選ばれた少なくとも1種の保護剤を合計1.0 wt%以下。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の導電膜形成用組成物は、一次粒子径20 nm 以下の金属微粒子を含有する水系分散液からなり、溶媒で希釈して使用するための高濃度の導電膜形成用組成物（即ち、希釈用の原液）である。金属微粒子からなる透明導電膜は、前述したように、透明性を確保するには膜厚50 nm 以下と極薄の膜になることから、塗布液中の金属微粒子の濃度を非常に低くする必要がある。

【0024】

従って、塗布に適した濃度で販売すると、液の体積が非常に大きくなり、効率的ではないので、高濃度の原液として販売し、ユーザーが使用時に適当な溶媒で希釈して使用することが望ましい。この場合、保存されるのはこの原液であるので、原液の保存安定性が求められる。そのため、本発明では、原液、即ち希釈して使用するための導電膜形成用組成物を対象とする。

【0025】

一次粒子径が20 nm 以下という超微細な金属微粒子は、従来より知られている金属コロイド生成の手法（例、保護コロイドの存在下で金属化合物を適当な還元剤により金属に還元させる）を利用して製造することができる。還元反応で副生した塩は、遠心分離／リパルプ法や透析法といった脱塩法により除去する。それにより、金属微粒子が水系分散液（金属コロイド）の状態で得られる。その後、必要であれば、純水および／または有機溶媒を加えて濃度調整し、液中の金属微粒子の含有量を 2.0～10.0wt%の範囲内にする。濃度調整に有機溶媒を使用する場合には、有機溶媒の種類と量を後で詳しく説明する範囲内にする。

【0026】

本発明によれば、この金属コロイド形成時の脱塩を徹底的に行って、分散媒の電気伝導率が7.0 mS/cm 以下、pHが3.8~9.0 の範囲内の金属微粒子の分散液を得る。分散媒がこの条件を満たしていると、分散液は優れて保存安定性を示し、例えば、常温で1カ月程度保存した後に塗布液濃度まで希釈して使用した時に、膜ムラのない成膜性に優れた塗布液が得られ、形成された金属微粒子膜は、導電性や透明性に関しても十分な性能を備えている。

【0027】

分散媒の電気伝導率が7.0 mS/cm より大きくなるか、pHが上記範囲外になると、金属微粒子分散液の凝集を引き起こす塩分の量が増えるため、保存安定性が低下し、例えば、室温で1カ月保存した後に希釈して塗布した時に、塗布液の成膜性が悪く、形成された透明導電膜には膜ムラが発生するようになる。分散媒の電気伝導率は好ましくは5.0 mS/cm 以下であり、pHは好ましくは5.0~7.5 の範囲内である。

【0028】

金属微粒子の金属種には特に制限はなく、1種でも、また2種以上の金属微粒子の混合物でもよい。導電膜の形成に用いるのであるから、導電性が良好な金属種が好ましい。適当な金属の例としては、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、W、Al、In、Zn、Pb、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Rh、Ir、Os、Ru、Re、Pt、Ag、Au等が挙げられる。このうち、導電性や他の特性の点から好ましい金属は、Ni、Cu、Pd、Rh、Ru、Pt、Ag、およびAuである。

【0029】

金属微粒子には、P、B、C、N、Sなどの1種もしくは2種以上の非金属、またはNa、Kなどのアルカリ金属および／もしくはMg、Caなどのアルカリ土類金属の1種もしくは2種以上が固溶していてもよい。

【0030】

金属微粒子は、不純物として微量のFeを含有していることが好ましい。Feは、Fe以外の金属コロイド生成時に金属微粒子中に混入する不純物元素である。微量のFeが不純物として金属微粒子に混入していると、形成された透明導電膜の表面

での導電性の分布がより均一かつ低抵抗になることが判明した。この効果を得るには、最終的に希釈した後の塗布液の全重量に対して0.0020～0.015 wtの量でFe元素が不純物として存在していることが好ましい。Feの量が0.015 wt%を超えると、成膜性に悪影響が出ることがある。

【0031】

金属微粒子は、一次粒子径が20 nm 以下のものを使用する。金属微粒子からなる透明導電膜は、前述したように、ある程度の可視光透過率を確保するには膜厚を50 nm 以下と薄くする必要がある。そのため、金属微粒子の一次粒子径は、この膜厚より十分に小さくなければならない。一次粒子径20 nm を超える粒子が多量に存在すると、前述した膜ムラが発生し易くなり、成膜性が低下する。

【0032】

本明細書において「一次粒子径」とは、一次粒子径の分布において、上位5%と下位5%の一次粒子の粒子径を除外した一次粒子径の値を意味する。従って、上位5%を除外した残りの微粒子のうち、最大の微粒子の一次粒子径が20 nm 以下であればよい。

【0033】

分散液中の微粒子の一次粒子径は、例えば、TEM(透過型電子顕微鏡)により撮影した金属微粒子の写真から測定することができる。この方法で、例えば、ランダムに選択した100 個の金属微粒子の一次粒子径を測定し、大きい方から5個の微粒子と小さい方から5個の微粒子を除外した残りの微粒子の一次粒子径を、一次粒子径の測定値とする。そして、この一次粒子径の測定値のうちで最大の測定値が20 nm 以下であればよい。

【0034】

金属微粒子の一次粒子径の上限は好ましくは15 nm である。金属微粒子が一次粒子径15 nm を超える粒子を含有していないと、膜の透明性が向上する傾向がある。金属微粒子の粒度分布については特に制限はない。金属微粒子の一次粒子径は、金属コロイド生成時の反応条件により制御することができる。

【0035】

前述したように、希釈用の原液として用いる本発明の導電膜形成用組成物は、

金属微粒子を 2.0~10.0wt%含有する。金属微粒子の濃度が2.0 wt%より少ないと、液の体積が大きくなりすぎ、原液として保存するのに不利になる。金属微粒子の濃度が10.0wt%を超えると、分散液の保存安定性が低下する。

【0036】

金属微粒子の含有量を 2.0~10.0wt%の範囲内に調整するのに有機溶媒を使用することができるが、その場合に、濃度調整後の分散液中の有機溶媒の量（組成物全体に対する含有量）は、下記の上限を超えないようにする。各有機溶媒の量がその上限を超えると、保存安定性に悪影響があり、成膜性が低下する。

【0037】

- (1) メタノールおよび／またはエタノールは合計40wt%以下、
- (2) ①多価アルコール、ならびに②ポリアルキレンジリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体は合計で30wt%以下、
- (3) エチレンジリコールモノメチルエーテル、チオグリコール、 α -チオグリセロール、およびジメチルスルホキシドは合計で15wt%以下、
- (4) 前記以外の有機溶媒は合計で 2 wt%以下。

【0038】

上記 (1)~(4) の有機溶媒の好ましい量は、(1) は30wt%以下、(2) は20wt%以下、(3) は10wt%以下、(4) は1.0 wt%以下である。

本発明で使用するのに好ましい多価アルコールとしては、エチレンジリコール、プロピレンジリコール、トリエチレンジリコール、ブチレンジリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、およびグリセリンが例示され、好ましいポリアルキレンジリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体としては、ジエチレンジリコール、ジプロピレンジリコール、およびこれらのモノメチルエーテルおよびモノエチルエーテルが例示される。

【0039】

上記 (1)~(4) のいずれも、1種もしくは2種以上を使用することができ、また (1)~(4) のどのような組合せでもよい。即ち、(1) ~ (4) から選んだ1種類の有機溶媒だけを使用しても、或いは2~4種類の有機溶媒を組合せて使用してもよい。(4) のその他の溶媒には特に制限はなく、ケトン、エーテル、アミ

ン等の含窒素化合物、エステル等を含む極性溶媒と、炭化水素等の非極性溶媒のいずれも使用でき、これらの合計が2wt%以下であれば、本発明の導電膜形成用組成物の保存安定性に著しい悪影響はない。

【0040】

希釈用の原液として用いる本発明の導電膜形成用組成物は、金属微粒子の安定化のために、界面活性剤、カップリング剤、およびマスキング剤から選んだ少なくとも1種を、金属微粒子の分散保護剤として含有させることができるが、その場合の保護剤の含有量の合計を1.0 wt%以下にする。保護剤の含有量がこれより多くなると、透明導電膜の導電性に悪影響があり、電磁波シールド性の付与に十分な低抵抗の膜を得ることが困難となる。保護剤の含有量は好ましくは0.5 wt%以下である。

【0041】

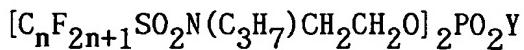
界面活性剤としては、アニオン型、ノニオン型、カチオン型、両性イオン型のいずれも使用できる。このうち、好ましいはアニオン型およびノニオン型の界面活性剤である。アニオン型界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（例、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、硫酸アルキルナトリウム（例、硫酸ドデシルナトリウム）、および脂肪酸ナトリウム（例、オレイン酸ナトリウム）が挙げられる。ノニオン型界面活性剤としては、ポリアルキルグリコールのアルキルエステルもしくはアルキルフェニルエーテル、ソルビタンもしくはショ糖の脂肪酸エステル、モノグリセリドなどが使用できる。

【0042】

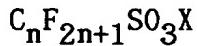
本発明で使用できる別の界面活性剤としてフッ素系界面活性剤がある。フッ素系界面活性剤とは、パーフルオロアルキル基を含有する界面活性剤であり、上記いずれのタイプのものでもよいが、アニオン型のものが中でも好ましい。パーフルオロアルキル基としては、炭素数6～9、特に7～8のものが好ましい。界面活性剤の種類は特に制限はないが、アニオン型のものが好ましい。

【0043】

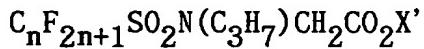
好ましいフッ素系界面活性剤は下記一般式で示されるものである：



(n=7または8, Y=HまたはNH₄)、



(n=7または8, X=H, Na, K, Li またはNH₄)、



(n=7または8, X'=NaまたはK)、または



(n=7または8, Z=H, NaまたはNH₄)。

【0044】

本発明において金属微粒子の分散保護剤として用いるカップリング剤には、シリカカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤が含まれる。マスキング剤の例は、クエン酸、EDTA、酢酸、シュウ酸、またはこれらの塩である。

【0045】

本発明の導電膜形成用組成物の必須成分および任意成分は上記の通りであり、通常の塗料に存在させるバインダ（皮膜形成性成分）は存在させない。即ち、この導電膜形成用組成物は、有機樹脂や、無機バインダとして使用される加水分解性の有機金属化合物（例、エチルシリケート等のアルコキシラン類）およびその加水分解物を含有しない。このようなバインダが存在すると成膜性が阻害される。バインダが存在しなくても、金属微粒子が非常に微細で凝集性が強いため、その凝集力だけで膜を形成することができる。

【0046】

こうして調製した本発明の導電膜形成用組成物（原液）において、分散媒の電気伝導率およびpHが前述した要件を満たすようにする。

次に、本発明の導電膜形成用組成物を使用した透明導電膜の成膜方法について説明する。

【0047】

前述したように、この導電膜形成用組成物は金属微粒子の含有量が高い原液であって、透明導電膜を形成するため塗布する際には希釈して使用する必要がある。希釈には水（純水）と有機溶媒の一方または両方を使用できる。有機溶媒は2

種以上の混合溶媒でもよい。有機溶媒は、希釀前の金属微粒子の分散媒が水を含有していることから、少なくとも一部は水混和性の有機溶媒とすることが好ましい。成膜時の乾燥を早めるために、希釀後の溶媒の大部分（例、60%以上、好ましくは70%以上、さらには80%以上）を、沸点85°C以下の溶媒から構成することが好ましい。

【0048】

以上の点から好ましい希釀用の溶媒は、1価アルコール、中でもメタノールおよびエタノールである。特にメタノール単独またはメタノールとエタノールの混合溶媒を希釀に用いると、乾燥速度が速くなり、例えば、スピンドルコート中に溶媒を蒸発させることができ、別に乾燥時間をとる必要がなくなるので、成膜作業が効率的になる。

【0049】

希釀は、希釀後に得られた塗布液中の金属微粒子の含有量が0.20～0.50wt%の範囲内となるように行なうことが好ましい。希釀前の金属微粒子の含有量が2.0～10.0wt%であるから、平均すれば約10～20倍に希釀することになる。このように金属微粒子の含有量を低くするのは、これから形成する膜の膜厚が50 nm以下と極めて薄いためである。

【0050】

金属微粒子の含有量が0.50wt%を超えると、50 nm以下の極薄膜の形成は困難となり、得られた膜の可視光透過性が低くなる上、成膜性も劣化して、膜ムラの発生防止が困難となる。金属微粒子の含有量が0.20wt%未満では、形成される膜が薄くなり過ぎ、膜の導電性が大きく低下する。金属微粒子の含有量は好ましくは0.25～0.40wt%の範囲内である。

【0051】

希釀した塗布液の成膜性は、特に塗布液が、(1) フッ素系界面活性剤を0.0020～0.080 wt%、または(2) 多価アルコールならびにポリアルキレングリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体（以下、これらをグリコール系溶媒と総称する）から選んだ1種もしくは2種以上を0.10～3.0 wt%、の一方または両方を含有している場合に改善されることが判明した。その詳しい機構は不明であるが

、これらの添加剤により金属微粒子の分散状態が安定化され、凝集が起こりにくくなるため、成膜性が向上するものと推測される。

【0052】

膜ムラの発生防止には、フッ素系界面活性剤とグリコール系溶媒のいずれか一方だけを添加すれば十分に効果はあるが、その両者と一緒に添加すると効果はより確実となる。

【0053】

前述したように、(1) のフッ素系界面活性剤と、(2) のグリコール系溶媒のいずれも、希釀前の原液が含有しうる成分である。従って、原液（即ち、本発明の導電膜形成用組成物）が(1) のフッ素系界面活性剤と、(2) のグリコール系溶媒の少なくとも一方を含有しており、希釀後のその濃度が上記範囲内であれば、希釀した塗布液はそのまま使用できる。しかし、原液が(1) と(2) のどちらの成分も含有していないが、含有していても希釀後のその濃度が上記範囲に満たない場合には、(1) と(2) の少なくとも一方を塗布液に添加して、(1) と(2) の少なくとも一方を上記範囲内の量で塗布液中に含有させることが好ましい。

【0054】

希釀した塗布液中のフッ素系界面活性剤の含有量は好ましくは0.0025～0.060 wt%、より好ましくは0.0025～0.040 wt%であり、グリコール系溶媒の含有量は好ましくは0.15～2.5 wt%、より好ましくは0.50～2.0 wt%である。

【0055】

希釀した塗布液を基体に塗布し、乾燥して溶媒を除去すると、実質的に金属微粒子のみからなる（界面活性剤等の有機添加剤の一部は残留する）金属微粒子質の透明導電膜（金属微粒子膜）が基体上に形成される。

【0056】

塗布法はスピンドルコート法が好ましいが、均一に成膜できれば他の塗布法も採用できる。乾燥は、希釀に用いた溶媒の沸点により、加熱乾燥でも常温乾燥でもよい。溶媒の沸点が低い場合には、回転時間を十分にとるか、および／または基体を予熱しておくことにより、スピンドルコート中に乾燥を終了させることができる。予熱する場合の温度は25～80℃程度が適当である。後述するように上層を形成す

る場合には、溶媒は完全に除去する必要はなく、一部が残っていてもよい。

【0057】

この金属微粒子膜の膜厚は50 nm 以下とすることが好ましい。それにより、全可視光透過率が60%以上という全可視光透過性を備えた透明導電膜が得られる。但し、この金属微粒子膜は、金属膜に固有の反射性により、外観上は透明膜であるようには見えないので、ブラウン管やディスプレーの画像表示部に適用するのには適していない。

【0058】

この金属微粒子膜の好ましい膜厚は8~50 nm の範囲であり、より好ましくは10~30 nm である。膜厚が薄すぎると、十分な導電性が確保できない。膜厚は、組成物中の金属微粒子の一次粒子径および濃度、成膜条件（例、スピンドルの回転数）、ならびに基体の温度により制御することができる。

【0059】

この金属微粒子膜の導電性は、上記のように成膜しただけでは、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下にならず、多くは $1 \times 10^5 \Omega/\square$ 以上となる。表面抵抗が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下になるまで低抵抗化したい場合には、この金属微粒子膜を250 °C以上の温度で熱処理すればよい。熱処理温度は好ましくは250~450 °Cである。熱処理は通常は大気中で実施すればよいが、易酸化性の金属の場合には、温度によっては不活性ガス等の非酸化性雰囲気中で熱処理する必要がある。この熱処理により、金属微粒子間の導通が改善されて導電性が高まり、表面抵抗を $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下、好ましくは $1 \times 10^2 \Omega/\square$ 以下に下げることができる。

【0060】

こうして得られる金属微粒子膜は、例えば、窓ガラスや自動車ガラスに適用することができ、またショーウィンドウやガラス間仕切りの装飾等にも使用できる。さらに、導電ペーストとして、ディスプレー用透明電極の導電回路の作製等にも有用である。

【0061】

この金属微粒子膜は、実質的に金属微粒子だから構成され、バインダで結合されていないため、膜強度は十分ではない。また、金属微粒子膜は上記のように

反射性が高いため、画像表示部に適用するのには適していない。

【0062】

これらの点は、この金属微粒子膜を下層とし、その上層にシリカ質皮膜を形成した2層膜とすることにより解決することができる。上層のシリカ質皮膜は、シリカ前駆体溶液を金属微粒子膜に含浸させ、次いで加熱による焼付けを行って、含浸させたシリカ前駆体をシリカに転化させることにより形成できる。シリカ前駆体溶液としては、加水分解によりシリカになる加水分解性シラン化合物またはその部分加水分解物を含有する溶液（シリカゾルを含む）が使用できる。

【0063】

この含浸も、スピンドルコート法により行なうことが好ましい。その場合、1台のスピンドルコータ上で、基体の上に下層となる金属微粒子膜を形成する上記導電膜形成用組成物と、上層となる上記のシリカ前駆体溶液を順に滴下して塗布を行えばよく、2層膜といつても、塗布作業は一度で済むので簡便である。なお、この場合も、基体を予熱してからスピンドルコートすると、成膜が迅速に終了する。

【0064】

焼付け温度は、一般に140℃以上であればよく、上限は基体により異なる。例えば、ブラウン管の場合には、寸法精度や蛍光体の脱落防止のため250℃以下、特に200℃以下とすることが好ましい。他のディスプレー装置の場合にも、同様に表示機能成分に悪影響を生じないような温度とする必要がある。

【0065】

含浸させたシリカ前駆体溶液の一部は、金属微粒子膜の粒子間隙に浸透して金属微粒子を結合するバインダの作用をするので、この膜の膜強度は著しく向上する。但し、この含浸中に金属微粒子が動くことはないので、金属微粒子は密に接觸した状態で、その隙間をシリカ質バインダが埋めるだけであり、屈折率はやはり高いままである。

【0066】

一方、含浸により微粒子の隙間に浸透しきれなかった残りの溶液は、金属微粒子膜の上で、上層となるシリカ質皮膜を形成する。このシリカ質皮膜は、従来技術から知られるように低屈折率である。従って、得られた2層膜は、上層と下層

の屈折率差から低反射性を示し、反射光が少なくなることで、膜の外観も透明性が出てくる。即ち、シリカ質の上層をオーバーコートすることにより、金属微粒子膜の透明性をいかすことが可能になる。

【0067】

シリカ質皮膜の形成に用いるシリカ前駆体として有用な加水分解シラン化合物は、アルコキシシランが好ましいが、ハロシランも使用できる。アルコキシシランには、テトラエトキシシラン（＝エチルシリケート）、テトラプロポキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、クロルトリメトキシシラン等の加水分解性の基以外の官能基を有しないものの他に、シランカップリング剤として知られる官能基を含有するアルコキシシランも含まれる。

【0068】

好ましいアルコキシシランは、価格面からエチルシリケートであり、短時間で焼付けが終了するように、これを予め部分加水分解させ、シリカゾルと呼ばれる状態で使用することが好ましい。加水分解性シラン化合物をそのまま使用する場合には、加水分解を促進させるため、溶液中に少量の加水分解触媒（通常は酸）と水を含有させることが好ましい。

【0069】

この2層膜の好ましい膜厚は、下層は前述したように8~50 nmであり、上層は10~150 nmである。上層のより好ましい膜厚は30~110 nmである。上層の膜厚は、使用する溶液の粘度やスピンドル条件により制御できる。シリカゾルを使用する場合、シリカゾルの粘度は0.8~10 cps、特に1.0~4.0 cpsの範囲内が好ましい。

【0070】

この2層膜は、上記のように低反射性であり、しかも金属微粒子膜による導電性と透明性とを備えている。導電性に関しては、シリカ質の上層が薄いため上層による導電性の阻害は少なく、かえって上層の焼付けによる収縮によって下層の金属微粒子に内部応力が加わり、導通がよくなるため、熱処理していない金属微粒子膜単独に比べて導電性は向上する。その結果、表面抵抗が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以

下と、電磁波シールドに望ましい低抵抗の透明導電膜となる。また、透明性も、金属微粒子膜の反射がなくなることで、むしろ向上する。

【0071】

そのため、この2層膜は、電磁波シールド機能と防眩機能（外部映像や光源の映り込み防止）の両機能を発揮することができ、ブラウン管や各種ディスプレー装置の画像表示部に適用するのに適している。但し、反射スペクトルが平坦ではなく、可視域の短波長側の反射率が高くなるため、画像の色調がやや青ないし青紫に変化するので、画像品質がやや阻害される。

【0072】

この2層膜の上に、さらにシリカ前駆体溶液をスプレーしてシリカ質微細凹凸層を形成すると、反射スペクトルが平坦になり、上記の画像の色調変化がなくなり、表面の反射光の散乱により防眩性も改善されることが判明した。微細凹凸の高さ（凸部と凹部との高低差）は50～200 Å程度とすることが好ましい。

【0073】

このスプレーの目的は表面に微細凹凸を形成することであるから、被覆量はごく少量（例、オーバーコートの重量で1／4程度以下）でよい。スプレーに用いるシリカ前駆体は、上層シリカ質皮膜のオーバーコートに用いたものと同様でよく、やはりエチルシリケートまたはその部分加水分解物が最も好ましい。溶液中のシリカ前駆体の濃度は、 SiO_2 換算で好ましくは0.5～1.0 wt%、より好ましくは0.6～0.8 wt%である。成膜を促進するため、このスプレーの前に基体を予熱しておいてもよい。

【0074】

本発明の導電膜形成用組成物を適用する基体は特に制限されず、必ずしも透明でなくてもよいが、その上に形成する導電膜が透明性を有しているので、透明基体を使用することが好ましい。代表的な透明基体はガラスであるが、透明プラスチック等の基体上に本発明の透明導電膜を形成することもできる。

【0075】

好ましい透明基体は、防眩性と電磁波シールド性の付与が求められているものであり、例えば、TVやコンピュータ等の表示装置に用いるブラウン管、さらに

はプラズマディスプレー、ELディスプレー、液晶ディスプレー等のディスプレー装置の画像表示部であり、この場合には前述したように、金属微粒子膜にシリカ質皮膜をオーバーコートした2層膜、またはさらに最上層としてシリカ質微細凹凸膜を形成したものを適用する。

【0076】

全可視光透過率が60%以上あるので、画面はやや暗くなるが、視認性は阻害されない。むしろ、画面がやや暗くなることで画像の視認性はかえって向上する。さらに、上記のシリカ質の上層やその上の微細凹凸層を形成することにより防眩性を付与できるので、画面が非常に見やすくなる。また、この透明導電膜により電磁波シールド性が付与されるので、周囲の放射線による装置の誤動作や、装置から出る電磁波による人体や周囲機器への悪影響を防止することができる。

【0077】

【実施例】

(実施例1)

導電膜形成用組成物の調製

コロイド的手法（保護コロイドの存在下で金属化合物を還元剤と反応させて還元する方法）により各種金属微粒子の水系分散液を調製し、遠心分離／リパルプ法により分散媒の電気伝導率が7.0 mS/cm 以下になるまで脱塩した。この分散液中の金属微粒子の一次粒子径をTEMによりにより測定した。

【0078】

この金属微粒子の水系分散液に、保護剤および／または有機溶媒および／または純水を添加し、十分に攪拌して、表1に示す組成を持つ、金属微粒子含有導電膜形成用組成物を調製した。得られた組成物の分散媒のpHおよび電気伝導率の測定結果を表1に示す。

【0079】

ここで、表1に示した保護剤と有機溶媒の記号の意味は次の通りである。

保護剤

①マスキング剤

CA：クエン酸

②アニオン型界面活性剤

SD：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

ON：オレイン酸ナトリウム

③ノニオン型界面活性剤

PN：ポリエチレングリコール・モノ_p-ノニルフェニルエーテル

PL：ポリエチレングリコール・モノラウレート

④フッ素系界面活性剤

F1 : $[C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2O]_2PO_2H$

F2 : $C_8F_{17}SO_3Li$

F3 : $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CO_2K$

F4 : $C_7F_{15}CO_2Na$

【0080】

有機溶媒

①1価アルコール(40wt%まで許容)

MeOH : メタノール

EtOH : エタノール

②多価アルコールまたはポリアルキレングリコールとその誘導体(30wt%まで許容)

EG : エチレングリコール

PG : プロピレングリコール

G : グリセリン

TMG : トリメチレングリコール

DEG : ジエチレングリコール

DEGM : ジエチレングリコールモノメチルエーテル

DEGE : ジエチレングリコールモノエチルエーテル

DPGM : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

DPGE : ジプロピレングリコールモノエチルエーテル

EGME : エチレングリコールモノメチルエーテル

③他の溶媒(15wt%まで許容)

TG : チオグリコール

TGR : α -チオグリセロール

DMS : ジメチルスルホキシド。

【0081】

成膜方法（保存安定性）

上記の導電膜形成用組成物を、金属微粒子濃度が0.30wt%となるように希釀用有機溶媒で希釀し、プロペラ型攪拌機により十分に攪拌して、塗布液を調製した。希釀に用いた有機溶媒は、メタノールとエタノールの重量比で50/50の混合溶媒であり、これはこの溶媒100 重量部当たり0.5 重量部のプロピレングリコール（グリコール系溶媒）と0.005 重量部の上記F2で示されるフッ素系界面活性剤とを含有していた。

【0082】

この有機溶媒による希釀（塗布液の調製）は、(1) 導電膜形成用組成物を調製した当日（第1日目）、(2) 30日目、および(3) 45日目にそれぞれ行った。導電膜形成用組成物の保存は、容器（フラスコ）を密栓し、室温（15~20°C）に静置することにより行った。

【0083】

希釀により調製した金属微粒子を含有する塗布液は、攪拌した後すみやかに塗布に使用した。塗布に用いた基体は100 mm×100 mm×厚さ2.8mm の寸法のガラス板であり、この基体をオープン中で40°Cに予熱した後、スピンドルコーターにセットして150 rpmで回転させ、上記塗布液を2cc滴下して90秒間回転させた後、再びオープン中で40°Cに加熱し、上層形成用のシリカ前駆体溶液と同じ条件でスピンドルコートした。その後、オープン中で180 °Cに20分間加熱して、下層が金属微粒子膜、上層がシリカ質皮膜からなる2層膜を基体上に形成した。

【0084】

上層の形成に用いたシリカ前駆体溶液は、三菱マテリアル社製シリカコート液SC-100H（エチルシリケートの加水分解により得られたSiO₂換算濃度1.00wt%のシリカゾル）をメタノールでSiO₂換算濃度が0.70wt%になるよう希釀した溶液であり、液の粘度は1.65 cpsであった。

【0085】

得られた透明導電膜の断面をSEM(走査式電子顕微鏡)で観察したところ、いずれも下層が金属微粒子膜、上層がシリカ膜からなる2層膜であった。この2層膜の膜特性を次のようにして評価し、それらの結果を表1に併せて示す。

【0086】

表面抵抗：四探針法(ロレスタAP：三菱油化製)により測定した。

可視光透過率：自記分光光度計(U-4000型：日立製作所製)により波長550nmで光透過率を測定した。なお、可視光透過率は550nmでの測定値を示した。本発明の金属微粒子の場合、550nmの可視光透過率が全可視光透過率とほぼ一致することが経験的に確かめられている。

【0087】

成膜性：透明導電膜の外観を目視観察して、色ムラ、放射状のスジ、スポットといった膜ムラの有無について検査した。結果は、ガラス基板の背面に黒色ビニルテープ(日東電工社製No.21)を貼り、30cmの距離から目視観察して、上述したような膜ムラが認められない場合を○、認められた場合を×と評価した。

【0088】

希釈前の導電膜形成用組成物の保存安定性については、成膜後の透明導電膜の表面抵抗が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下、全可視光透過率が60%以上、成膜性が○の全てを満たす場合には○(安定で使用可能)、この条件が1つでも欠けると×(安定性が欠如し、使用不可)と判定した。

【0089】

表1には、金属微粒子の一次粒子径、希釈前の導電膜形成用組成物の組成、またはその分散媒の電気伝導率もしくはpHが本発明の範囲外である比較例の結果も一緒に示す。

【0090】

【表1-1】

区 分	試 験 No.	導電膜形成用組成物 (残部は水)								液 保 存 日 数	膜特性		保 存 安 定 性	
		金属微粒子			保護剤		有機溶媒		pH	電気 伝導率 (mS/cm)	可視光 透過率 (%)	表面抵抗 (Ω/□)		
		種類 ¹	粒径 ²	wt%	種類	wt%	種類	wt%						
本 発 明 例	1	Au	3~12	2.02	SD F4	0.098 0.020	G	5.0	4.1	4.1	1 30 45	62.5 63.3 54.0	2.1×10 ² 3.8×10 ² 1.1×10 ²	○ ○ ○ ×
	2	Ag	3~10	9.83	CA	0.854	EGME DMS	13.5 2.0	7.8	6.9	1 30 45	75.5 68.8 67.2	4.6×10 ² 4.8×10 ² 6.8×10 ²	○ ○ ○ ○
	3	Ag	5~18	3.06	CA	0.285	MeOH DPGE	38.0 3.0	4.2	4.9	1 30 45	72.0 75.0 71.1	4.2×10 ² 5.0×10 ² 6.8×10 ²	○ ○ ○
	4	Ag	5~18	3.06	—	—	—	—	5.1	2.7	1 30 45	76.6 72.1 70.8	5.6×10 ³ 4.1×10 ² 5.6×10 ²	○ ○ ○
	5	Pd	3~8	2.02	CA	0.255	DEGM DPGM	7.0 3.0	6.1	1.2	1 30 45	71.1 70.8 55.7	2.1×10 ² 6.5×10 ² 7.4×10 ²	○ ○ ○ ×
	6	Pt	5~16	2.03	PN F2	0.095 0.032	DEG TGR	4.0 1.0	6.5	1.6	1 30 45	65.5 63.6 55.5	8.6×10 ² 7.2×10 ² 5.3×10 ²	○ ○ ○ ×
	7	Ru	3~10	5.01	PL	0.210	EG	15.0	6.3	2.2	1 30 45	76.3 70.8 71.1	7.9×10 ² 8.1×10 ² 6.9×10 ²	○ ○ ○
	8	Ru	3~10	2.97	ON	0.153	MeOH EtOH DEGE	20.0 10.0 3.0	6.6	0.8	1 30 45	67.5 63.0 61.0	6.2×10 ² 5.2×10 ² 1.2×10 ³	○ ○ ○ ×
	9	Ru	3~10	5.96	SD	0.101	—	—	5.1	1.9	1 30 45	73.3 73.6 63.0	4.6×10 ² 5.3×10 ² 8.9×10 ²	○ ○ ○
	10	Rh	3~12	4.03	SD	0.074	EG	12.0	5.8	1.8	1 30 45	72.3 64.5 66.9	7.8×10 ² 6.8×10 ² 6.1×10 ²	○ ○ ○
	11	Au/Pd 72/28	6~16	9.78	SD	0.972	G	40.0	4.3	0.8	1 30 45	68.1 61.0 72.1	3.2×10 ² 4.2×10 ² 2.1×10 ³	○ ○ ○ ×
	12	Au/Ni 36/64	6~19	3.02	ON F4	0.256 0.050	TG	6.0	7.4	0.7	1 30 45	63.3 61.1 62.2	8.7×10 ² 8.9×10 ² 2.3×10 ⁷	○ ○ ○ ×
	13	Au/Cu 24/76	7~18	3.00	ON	0.295	TMG	6.0	6.3	0.8	1 30 45	61.8 62.3 72.3	8.8×10 ² 7.8×10 ² 3.5×10 ⁵	○ ○ ○ ×
	14	Ag/Pd 91/09	3~11	6.02	CA F2	0.685 0.050	EG	18.0	6.2	4.2	1 30 45	80.2 76.5 73.2	3.6×10 ² 6.8×10 ² 4.3×10 ²	○ ○ ○
	15	Ag/Pd 82/18	3~13	3.03	CA	0.088	—	—	5.8	1.4	1 30 45	76.8 68.2 70.6	1.3×10 ² 3.2×10 ² 2.7×10 ²	○ ○ ○

¹混合物の比率は重量比 : ²TEM一次粒子径

【0091】

【表1-2】

区分	試験 No.	導電膜形成用組成物 (残部は水)								液保存日数	膜特性			保存安定性	
		金属微粒子			保護剤		有機溶媒		pH	電気伝導率 (mS/cm)	可視光透過率 (%)	表面抵抗 (Ω/□)			
		種類 ¹	粒径 ²	wt%	種類	wt%	種類	wt%							
本発明例	16 82/18	Ag/Pd	3~13	5.92	—	—	PG	18.0	6.2	1.3	1 30 45	78.8 73.2 72.2	2.0×10 ² 3.9×10 ² 6.1×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○
	17 83/17	Ag/Ru	3~10	6.02	PL	0.122	PG	18.0	5.9	3.5	1 30 45	76.2 70.6 71.5	6.2×10 ² 8.2×10 ² 5.4×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○
	18 83/17	Ag/Ru	3~10	6.02	ON	0.156	—	—	6.1	3.2	1 30 45	73.2 68.2 63.2	7.5×10 ² 6.8×10 ² 8.9×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○
	19 74/26	Ag/Ru	3~12	3.01	SD	0.064	EG	10.0	6.7	1.6	1 30 45	75.1 71.1 68.8	8.1×10 ² 5.7×10 ² 7.5×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○
	20 84/16	Ag/Rh	3~14	6.03	SD	0.185	EG	10.0	5.8	1.0	1 30 45	72.1 70.8 72.2	8.8×10 ² 4.8×10 ² 6.5×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○
比較例	21	Au	8~28	3.05	CA	0.015	G	5.0	6.2	3.8	1 30	62.2 53.5	6.8×10 ² 1.4×10 ⁵	○ x	○ x
	22	Ag	3~10	12.00	CA	0.920	MeOH	25.0	6.5	6.1	1 30	78.3 61.2	2.4×10 ² 3.2×10 ³	○ x	○ x
	23	Ag	3~16	3.10	CA	0.310	—	—	5.2	7.6	1 30	76.8 58.8	3.1×10 ² 6.8×10 ⁶	○ x	○ x
	24	Pt	3~12	2.01	PN F2	0.098 0.040	MeOH EtOH	10.0 45.0	6.5	6.2	1 30	63.3 49.2	8.9×10 ² 1.2×10 ⁷	○ x	○ x
	25	Rh	3~12	1.70	SD	0.050	EG	5.0	6	1.1	1	67.2	7.2×10 ²	x	x
	26	Ag/Pd 91/09	3~10	6.05	CA	0.710	EG	33.0	5.9	6.1	1	63.8	8.8×10 ²	x	x
	27	Ag/Pd 91/09	3~10	6.05	CA	0.710	DMS	16.5	6.2	6.4	1	63.2	7.8×10 ²	x	x
	28	Ag/Pd 91/09	3~10	6.05	CA	0.710	TG TGR	13.0 3.0	6.6	6.4	1 30	68.8 58.1	6.8×10 ² 5.2×10 ⁵	○ x	○ x
	29	Ag/Ru 83/17	3~10	6.01	ON	0.181	—	—	9.3	6.6	1 30	76.8 69.6	3.5×10 ² 8.2×10 ²	○ x	○ x

¹混合物の比率は重量比； ²TEM一次粒子径；下線部は本発明の範囲外

【0092】

表1からわかるように、本発明の導電膜形成用組成物は、希釈前の金属微粒子を高濃度の状態でも保存安定性に優れ、少なくとも30日間保存しても成膜性が良好に保持され、希釈して塗布することにより、商品性に影響する膜ムラを発生させずに、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と電磁波シールドに十分な低抵抗で、透明性についても全可視光透過率が60%以上と高い透明導電膜を形成することができた。

【0093】

これに対し、金属微粒子の一次粒子径、希釈前の導電膜形成用組成物の組成、またはこの組成物の分散媒の電気伝導率もしくはpHが本発明で規定する範囲外になると、最初から成膜性が不十分で、膜ムラが発生するか、或いは保存安定性が低くなつて、30日の保存後には膜ムラが発生するようになる。

【0094】

図1に成膜性が良好な45日間保存した試験No.14 の導電膜形成用組成物を用いて上記のように形成した2層透明導電膜の外観の光学顕微鏡写真を示し、図2には成膜性が不良の30日間保存した試験No.22 を用いた場合の同様の光学顕微鏡写真を示す（倍率はいずれも10倍）。

【0095】

また、図3に45日間保存した試験No.14 の導電膜形成用組成物を用いて上記のように形成した2層透明導電膜の断面SEM写真を、図4にこの2層膜の反射スペクトルを示す。反射率が低く、低反射性であることがわかる。その他の2層膜もいずれも同レベルの低反射性を備えていた。

【0096】

(実施例2)

実施例1で形成した2層型透明導電膜を有するガラス基体を60℃に予熱し、その膜表面に表面に、エタノール／イソプロパノール／ブタノール／0.05N 硝酸の重量比5／2／1／1の混合溶媒中の0.5 wt%エチルシリケート溶液を2秒間スプレーし、160 ℃で10分間焼付けした。

【0097】

試験No. 14の2層膜にスプレーした後の反射スペクトルを図5に示す。図4と図5の比較から、スプレーにより2層膜の上に微細凹凸層を形成すると、可視光短波長域（400 nm以下）の反射率が著しく低減し、反射スペクトルが平坦になつたことがわかる。

【0098】

(実施例3)

実施例1の試験No.4の導電膜形成用組成物（希釈前の金属微粒子分散液）に、

表2に示す2wt%まで許容される他の有機溶媒の1つを、2wt%（本発明例）または4wt%（比較例）の量で添加し、よく攪拌した後、室温（15~20°C）で保存し、7日ごとに目視で凝集の有無を観察し、凝集が認められた日を記録した。表2に有機溶媒の種類と、凝集が認められるまでの保存日数、および凝集の状態を示す。

【0099】

【表2-1】

試験 No.	添加したその他の有機溶媒		凝集までの日数と凝集状態			
	種	名 称	添加量2.0 wt%		添加量4.0 wt%	
1	①	1-プロパノール	49日	変色	21日	変色
2		2-プロパノール	49日	変色	21日	変色
3		1-ブタノール	49日	変色	21日	変色
4		2-ブタノール	49日	変色	21日	変色
5		イソブタノール	49日	変色	21日	沈殿
6		tert-ブチルアルコール	42日	変色	21日	沈殿
7		1-デカノール	42日	変色	21日	沈殿
8		トリフルオロエタノール	42日	変色	21日	完全分離
9		ベンジルアルコール	42日	変色	21日	完全分離
10		α -テルピネオール	42日	変色	21日	完全分離
11	②	2-エトキシエタノール	49日	変色	21日	変色
12		2-イソプロポキシエタノール	49日	変色	21日	変色
13		2-n-ブトキシエタノール	49日	変色	21日	変色
14		2-iso-ブトキシエタノール	49日	変色	21日	変色
15		2-tert-ブトキシエタノール	49日	変色	21日	変色
16		1-メトキシ-2-プロパノール	35日	変色	21日	変色
17		1-エトキシ-2-プロパノール	35日	変色	21日	変色
18		2-(イソペンチルオキシ) プロパノール	35日	沈殿	21日	変色
19		2-(2-ブトキシエトキシ) エタノール	35日	変色	14日	完全分離
20		フルフリルアルコール	35日	変色	14日	完全分離
21		テトラヒドロフルフリルアルコール	35日	沈殿	14日	完全分離
22		テトラヒドロフラン	35日	沈殿	14日	完全分離
23	③	2-アミノエタノール	63日	変色	28日	変色
24		2-ジメチルアミノエタノール	63日	変色	28日	変色
25		2-ジエチルアミノエタノール	63日	変色	28日	変色
26		ジエタノールアミン	63日	変色	28日	変色
27		ジエチルアミン	56日	変色	28日	変色
28		トリエチルアミン	56日	変色	28日	変色
29		プロピルアミン	56日	変色	21日	沈殿
30		イソプロピルアミン	49日	変色	21日	沈殿
31		ジプロピルアミン	49日	変色	21日	沈殿
32		ジイソプロピルアミン	49日	変色	21日	変色
33		ブチルアミン	56日	変色	21日	変色
34		イソブチルアミン	56日	変色	21日	変色
35		sec-ブチルアミン	56日	変色	14日	変色
36		ジブチルアミン	56日	変色	14日	変色
35		ジイソブチルアミン	56日	変色	14日	変色
38		トリブチルアミン	56日	変色	14日	変色
39		ホルムアミド	63日	変色	28日	変色
40		N-メチルホルムアミド	63日	変色	28日	変色
41		N,N-ジメチルホルムアミド	63日	変色	28日	変色
42		アセトアミド	63日	変色	28日	変色
43		N,N-ジメチルアセトアミド	49日	変色	21日	変色
44		N-メチル-2-ピロリジノン	49日	変色	21日	変色

(注) ①1価アルコール、②エーテル又はエーテルアルコール、③含窒素有機化合物

【0100】

【表2-2】

試験 No.	添加したその他の有機溶媒		凝集までの日数と凝集状態	
	種	名 称	添加量2.0 wt%	添加量4.0 wt%
45	④	ベンゼン	49日 沈殿	21日 沈殿
46		トルエン	49日 沈殿	21日 沈殿
47		キシレン	49日 沈殿	21日 沈殿
48		シクロヘキサン	56日 沈殿	28日 沈殿
49	⑤	アセトン	77日 変色	28日 変色
50		メチルエチルケトン	49日 沈殿	21日 沈殿
51		イソホロン	49日 沈殿	21日 沈殿
52		アセトフェノン	35日 沈殿	14日 沈殿
53		4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペントノン	56日 変色	21日 変色
54		アセチルアセトン	49日 沈殿	21日 沈殿
55	⑥	酢酸エチル	35日 沈殿	14日 沈殿

(注) ④炭化水素、⑤ケトン、⑥エステル

【0101】

表2からわかるように、これらの溶媒の添加量が2wt%の場合には、最低でも約1ヶ月は凝集せずに金属微粒子が安定な分散状態に保持される。一方、これらの溶媒の添加量が4wt%に増大すると、凝集は2~4週後には起こるようになる。同じ溶媒で比較すると、大部分の溶媒では、添加量が2wt%の時の保存可能な日数は、4wt%の場合の保存可能な日数の2倍以上に伸びた。また、添加量が4wt%の場合には、溶媒によっては凝集により完全分離を生じたが、2wt%ではこのようなひどい凝集状態にはならなかった。

【0102】

なお、実施例1の試験No. 9、10、14、および17の導電膜形成用組成物を用いて、上と同じ保存安定性の試験を行ったが、いずれも表2に示すのと同じ結果になった。

【0103】

【発明の効果】

本発明の導電膜形成用組成物は、希釈前の原液であって高濃度に金属微粒子を含有しているにもかかわらず、保存安定性に優れ、少なくとも1ヶ月の保存中に

金属微粒子が凝結することなく保存できる。保存した組成物を希釈溶媒で希釈し、攪拌して塗布液を調製すると、金属微粒子が均一に分散した塗布液を得ることができ、この塗布液から、商品価値をなくしてしまうような色ムラ、放射状のスジ、スポットといった膜ムラを発生させずに、金属微粒子からなる透明導電膜を形成することができる。

【0104】

それにより、この原液の状態でユーザーに出荷し、ユーザーも数週間程度は保存して使用することが可能となるので、金属微粒子からなる透明性または半透明性の導電膜の形成が非常に容易となり、この種の透明導電膜の実用化に弾みがつくものと期待される。

【0105】

得られた透明導電膜は、表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と低抵抗で、帯電防止性はもちろん、電磁波シールド機能も基体に付与することができる。また、透明性についても、透明導電膜の膜厚を50 nm 以下に薄くすれば、全可視光透過率が60%以上となり、基体がブラウン管や各種ディスプレーであっても、画面をみにくくするほど暗くすることはない。さらに、この透明導電膜の上層にシリカ質皮膜を形成すると、膜の反射性が低くなり、防眩性も付与され、画面が非常に見やすくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の導電膜形成用組成物を用いて形成した、上層にシリカ層が被覆された成膜性の良好な金属微粒子膜の外観を示す光学顕微鏡写真(a) およびその模式図(b)。

【図2】

比較例の導電膜形成用組成物を用いて形成した、上層にシリカ層が被覆された成膜性のよくない導電膜の外観（膜ムラ）を示す光学顕微鏡写真(a) およびその模式図(b)。

【図3】

本発明の電膜形成用組成物を用いて形成した、上層にシリカ層が被覆された2

層型透明導電膜の断面SEM写真(a) およびその模式図(b)。

【図4】

上記2層型透明導電膜の反射スペクトル。

【図5】

図3と同じ2層透明導電膜の上にさらにシリカ質微細凹凸層を形成した膜の反射スペクトル。

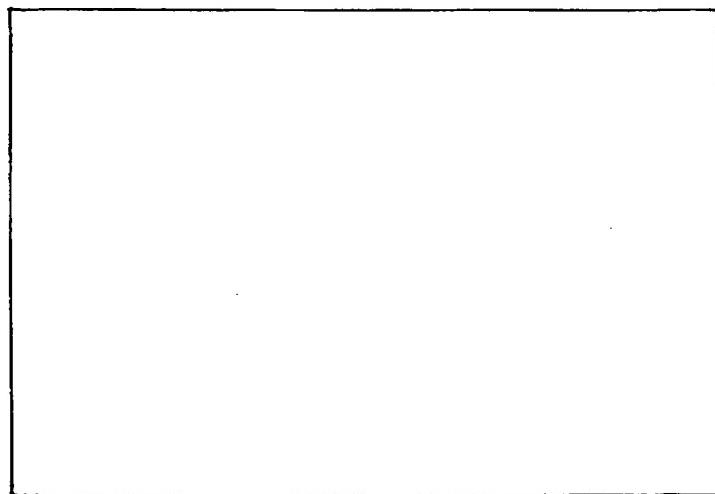
【書類名】 図面

【図1】

(a)



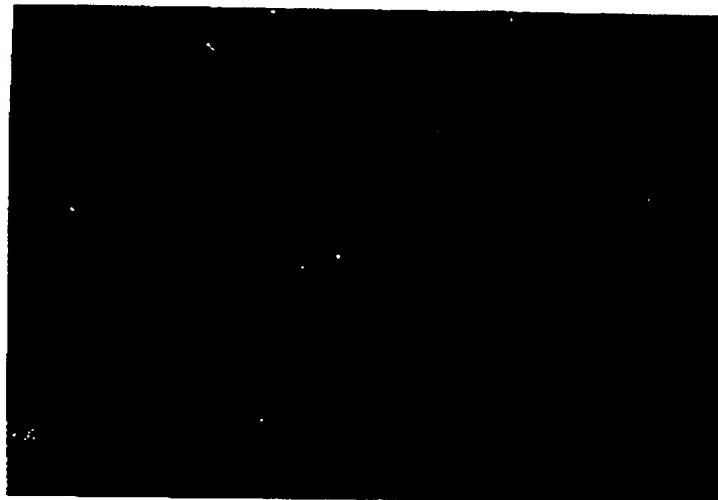
(b)



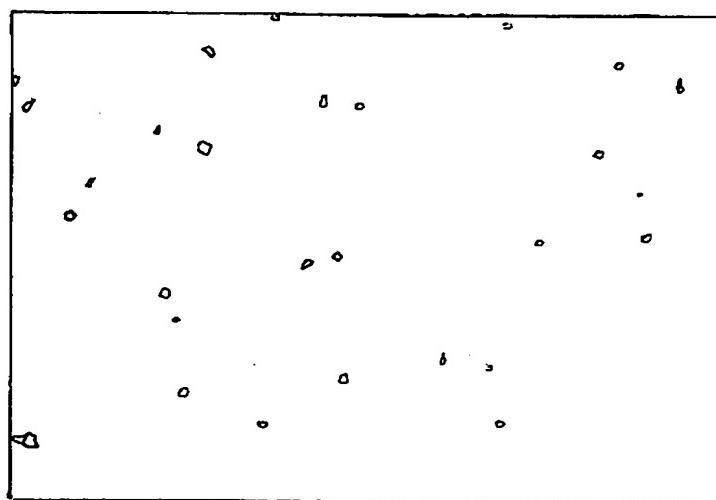
特平 9-241411

【図2】

(a)

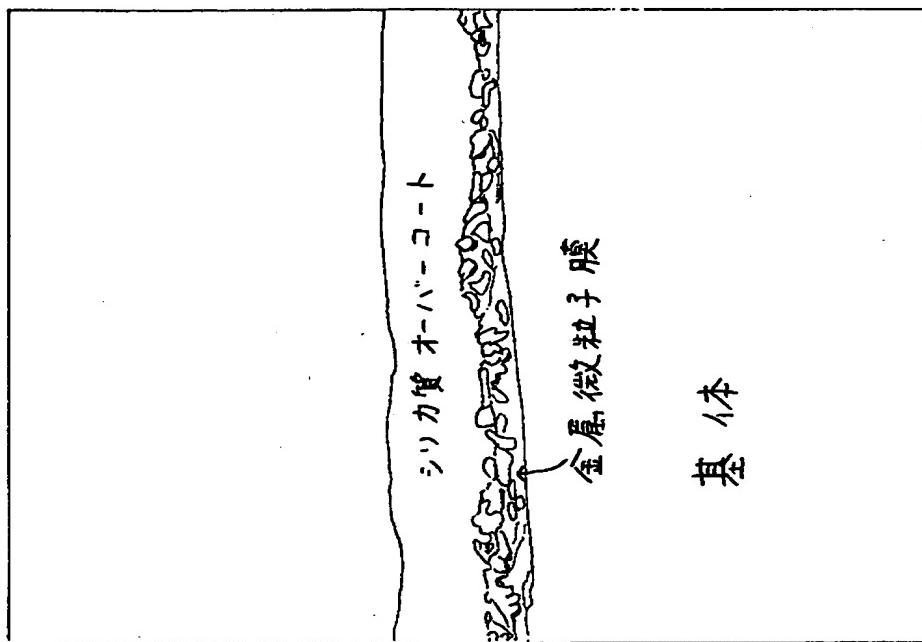


(b)



【図3】

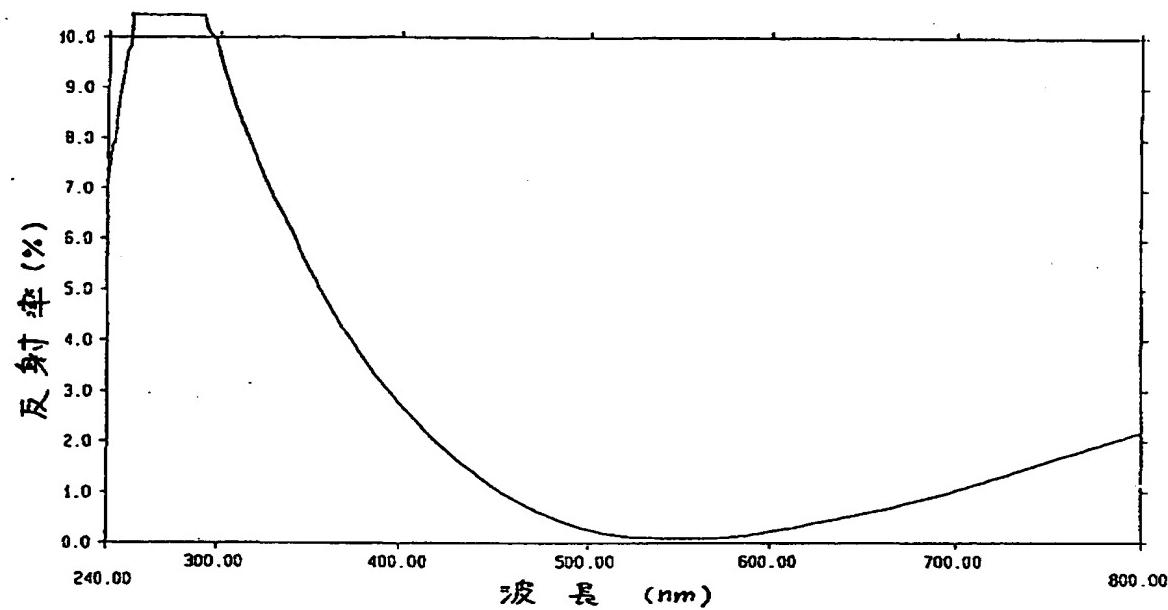
(b)



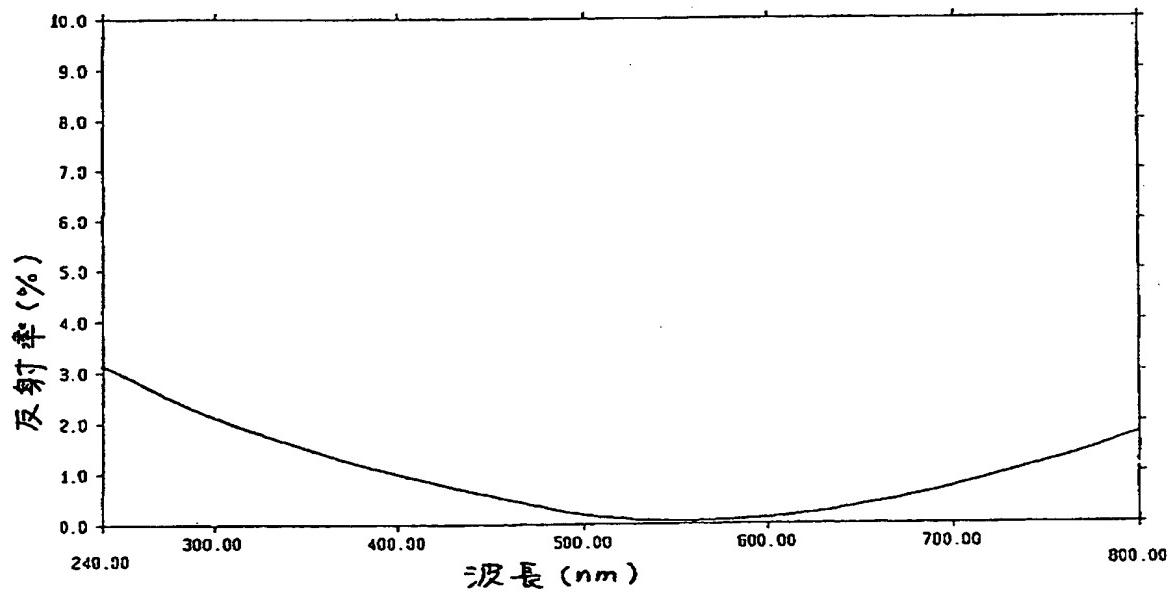
(a)



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ブラウン管等に適用する金属微粒子からなる導電膜を形成する組成物の保存安定性を向上させ、1カ月保存しても、膜ムラを発生させずに表面抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega/\square$ 以下と低抵抗で全可視光透過率が60%以上の透明導電膜が形成できるようにする。

【解決手段】 一次粒子径20 nm 以下の金属微粒子を 2.0~10.0wt%含有する水系分散液からなる原液を保存する。この原液の分散媒の電気伝導率が7.0 mS/cm 以下、pHが 3.8~9.0 の範囲内であると保存性が向上する。この原液は、1価アルコールを40wt%以下、多価アルコールならびにポリアルキレンジリコールおよびそのモノアルキルエーテル誘導体から選ばれた少なくとも1種を合計30wt%以下、エチレンジリコールモノメチルエーテル、チオグリコール、 α -チオグリセロール、およびジメチルスルホキシドから選ばれた少なくとも1種を合計15wt%以下、前記以外の少なくとも1種の有機溶媒を合計2wt%以下、および/または界面活性剤、カップリング剤、およびマスキング剤から選ばれた少なくとも1種の保護剤を合計1.0 wt%以下含有していてもよい。

【選択図】 図3

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000006264
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

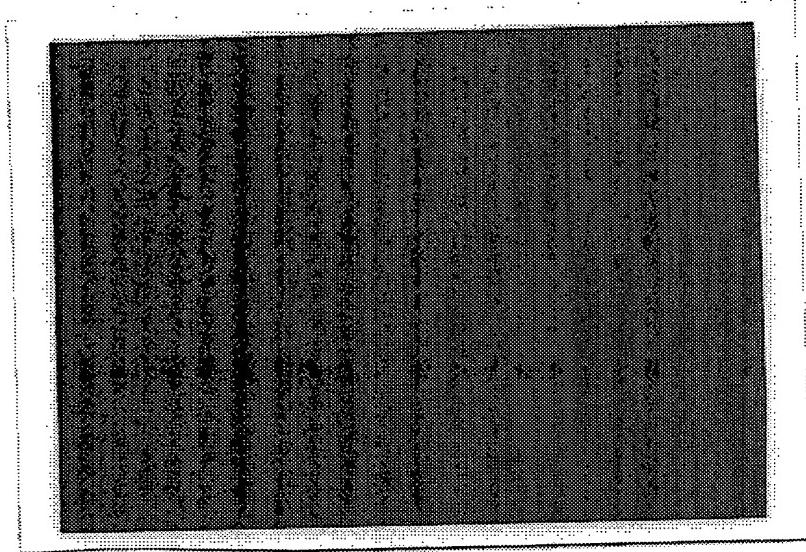
【識別番号】 100081352
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル
【氏名又は名称】 広瀬内外特許事務所
 広瀬 章一

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 M11X147P
【提出日】 平成 9年 9月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 平成 9年特許願第241411号
【補正をする者】
 【事件との関係】 特許出願人
 【識別番号】 000006264
 【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081352
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 広瀬 章一
【手続補正 1】
 【補正対象書類名】 図面
 【補正対象項目名】 図1
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 1
【手続補正 2】
 【補正対象書類名】 図面
 【補正対象項目名】 図2
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 2
【手続補正 3】
 【補正対象書類名】 図面
 【補正対象項目名】 図3
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 3

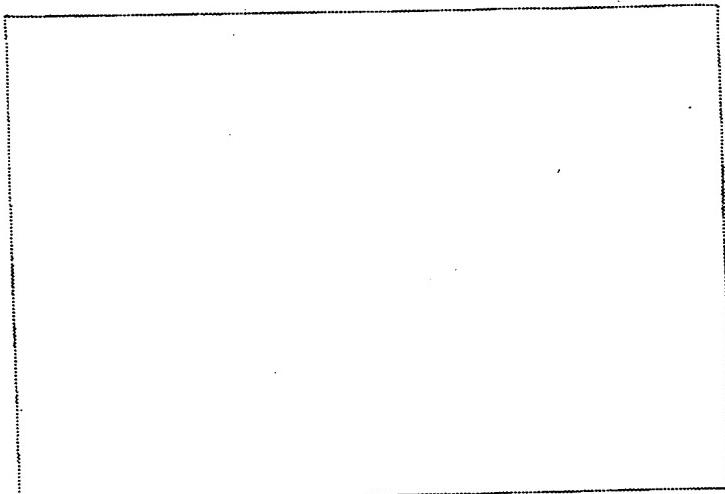
【図1】

図面代用写真

(a)



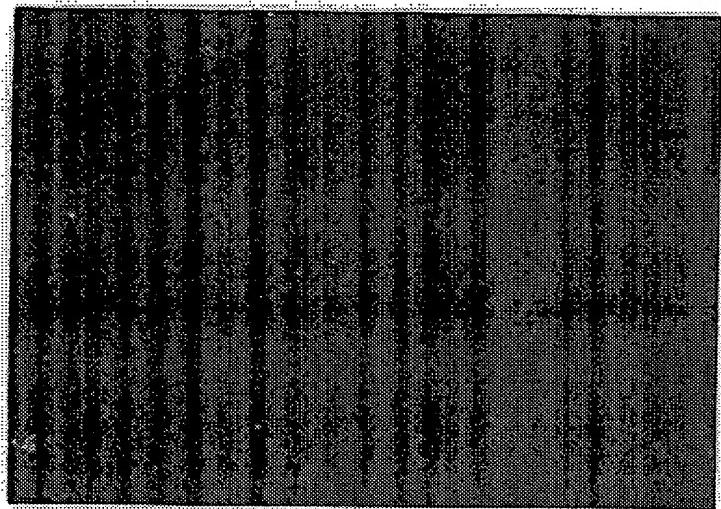
(b)



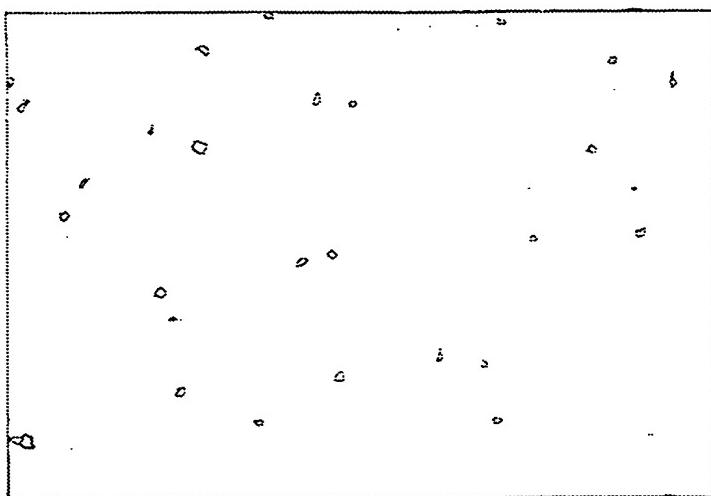
【図2】

図面代用写真

(a)

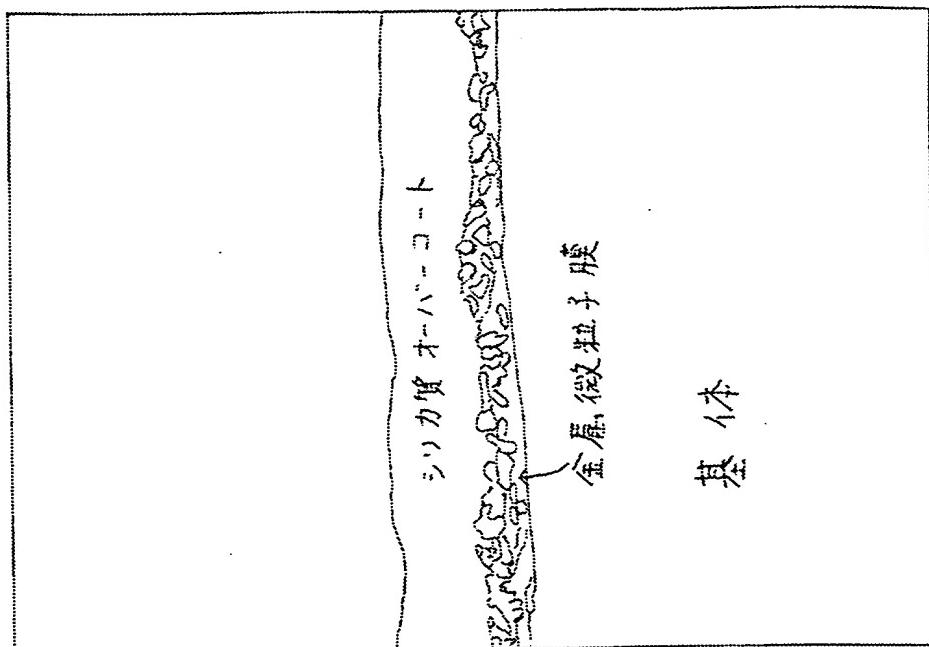


(b)



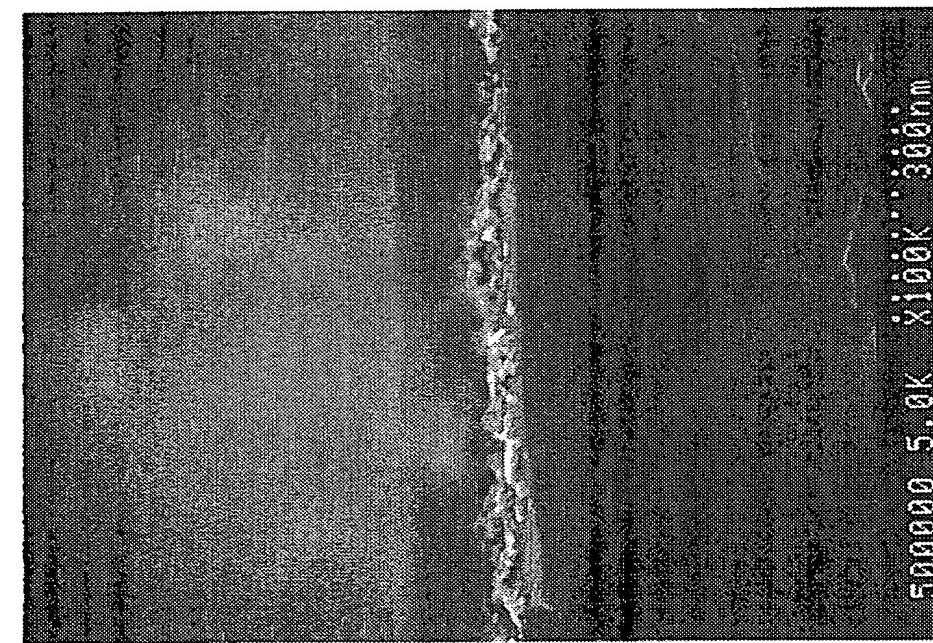
【図3】

(b)



図面代用写真

(a)



【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 000006264
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100081352
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル
広瀬内外特許事務所
【氏名又は名称】 広瀬 章一

出願人履歴情報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

氏 名 三菱マテリアル株式会社